

4
PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

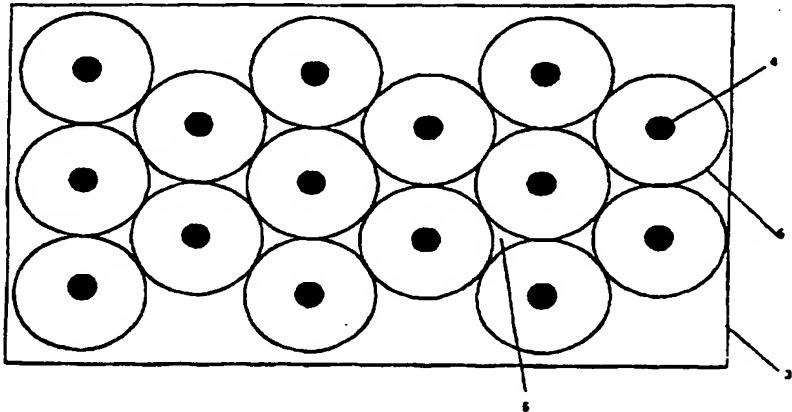


(51) Internationale Patentklassifikation 6 : A61F 13/15, A61L 15/42, 15/60	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31600 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. September 1997 (04.09.97)
--	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00963	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)	
(30) Prioritätsdaten: 196 07 529.7 28. Februar 1996 (28.02.96) DE	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und	
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HÄHNLE, Hans-Joachim [DE/DE]; Böhlläckerstrasse 27, D-67435 Neustadt (DE). WALTER, Manfred [DE/DE]; Hans-Purrmann-Allee 18, D-67346 Speyer (DE). TROPSCH, Jürgen [DE/DE]; Im Oberen Berg 81, D-67354 Römerberg (DE). KREMESKÖTTER, Jens [DE/DE]; Gartenstrasse 14, D-67063 Ludwigshafen (DE). SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). ANSTOCK, Thomas [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 9, D-67256 Weisenheim (DE).	
(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).	

(54) Title: ABSORBER ELEMENT OF SUPERABSORBENT FOAMS HAVING ANISOTROPIC SWELLING BEHAVIOUR

(54) Bezeichnung: ABSORBERELEMENT AUS SUPERABSORBIERENDEN SCHÄUMEN MIT ANISOTROPEM QUELLVERHALTEN



(57) Abstract

The invention concerns absorber elements consisting of at least one composite with absorbent elements on a carrier, the invention being characterized in that on at least one carrier a plurality of elements of a superabsorbent foam are arranged in a grid-like manner at spacings such that the peripheries of the elements touch in the swollen state.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Absorberelemente aus wenigstens einem Verbundmaterial mit absorbierenden Elementen auf einem Träger, die dadurch gekennzeichnet sind, daß auf wenigstens einem Träger mehrere Elemente aus einem superabsorbierenden Schaum rasterförmig in solchen Abständen angeordnet sind, daß sich die Elemente in gequollenem Zustand an ihren Umfängen berühren.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonien	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Absorberelement aus superabsorbierenden Schäumen mit anisotropem Quellverhalten

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Absorberelemente mit anisotropem Quellverhalten aus wenigstens einem Verbundmaterial mit absorbierenden Elementen auf einem Träger sowie deren Herstellung und Verwendung.

10

Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate, die häufig als Superabsorber oder superabsorbierende Polymere bzw. Schäume bezeichnet werden, sind in der Lage, ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an wässrigen Flüssigkeiten unter Ausbildung von Hy-
15 drogeln aufzunehmen. Diese Polymerisate werden daher beispiels- weise in Hygieneprodukten, wie Windeln, zur Absorption von Urin eingesetzt. Sie haben die Eigenschaft, die absorbierte Flüssig- keit auch unter mechanischer Belastung zurückzuhalten.

20 Die erwähnten Polymerisate kommen in Hygiene- oder Sanitärproduk- ten häufig in Form von Verbundmaterialien zur Anwendung. So be- schreibt die WO-A-88/09801 ein in Wasser quellbares, polymeres Absorptionsmaterial, das in Form eines Laminates mit einem Gewebe eingesetzt werden kann. Die WO-A-94/07935 beschreibt wasserabsor-
25 bierende hydrophile Polyurethangelschäume, die auf flächige Trä- ger, wie Gewebe, Gewirke, Vliese oder Folien, aufgetragen werden können.

Aus der EP-A-427 219 und der US-A-4,990,541 sind wasserabsorbie-
30 rende Latexschäume bekannt, in die nach dem Schäumprozeß superab- sorbierende, feinteilige Materialien eingearbeitet werden.

Die WO-A-94/22502 beschreibt einen superabsorbierenden Polymer- schaum, der zur Herstellung von Hygieneartikeln, wie Windeln,
35 verwendet werden kann. Zu diesem Zweck wird der Polymerschaum auf einen Träger aufgebracht, wobei der Polymerschaum die Oberfläche des Trägers zum Teil oder vollständig bedecken und in einem be- liebigen Muster aufgebracht sein kann. Das Muster wird dabei aus größeren zusammenhängenden Flächen des Polymerschaums gebildet
40 und hat den Zweck, die absorbierenden Bereiche des Hygienearti- kels in der gewünschten Weise zu verteilen.

Die superabsorbierenden Polymere besitzen die Eigenschaft, sich bei der Aufnahme von wässrigen Flüssigkeiten im wesentlichen iso-
45 trop nach allen drei Richtungen des Raumes auszudehnen. Im allge- meinen dehnen sich die Polymere in jeder Dimension um den Faktor 2 bis 5 aus, so daß insgesamt eine Volumenzunahme um den Faktor 8

bis 125 zu beobachten ist. In der Praxis hat sich gezeigt, daß diese Eigenschaft bei der Konstruktion von Hygieneartikeln nachteilig ist, da eine flächenmäßige Ausdehnung der Polymere über einen größeren Bereich hinweg in der Regel nicht möglich ist. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß bei einer Flächenausdehnung um den Faktor 4 bis 25 beim Einlegen einer einfachen Schaumschicht in eine Windel nur zwischen 1/4 bzw. 1/25 der Windelfläche durch den Schaum bedeckt sein dürfte, um genügend Platz für das Ausquellen zu haben. Dies hat zur Folge, daß auf diese Weise eine effektive Aufnahme der freigesetzten Körperflüssigkeiten nicht in jedem Fall gewährleistet ist, so daß eine vollständige Aufnahme beispielsweise bei Windeln auf andere Weise sichergestellt werden muß. Wird dagegen die gesamte verfügbare Fläche in einer Windel mit einer superabsorbierenden Polymerschicht bedeckt, so ist, wie erwähnt, nicht genügend Platz zur Verfügung, um ein effektives und rasches Ausquellen der Polymerschicht und damit eine wirksame Absorption der Körperflüssigkeiten zu ermöglichen.

Versuche, diese Probleme durch die Herstellung einfacher Verbundmaterialien, wie sie im Stand der Technik beschrieben sind, zu lösen, scheiterten. Gleich, ob man eine Schaumschicht auf einen Träger aufbringt, eine Schaumschicht zwischen zwei Träger einbringt oder einen Verbund, bei dem ein Trägermaterial in den Schaum eingebettet ist, vorsicht, man beobachtet stets einen Zerfall der Verbundmaterialien während des Quellungsvorgangs. Zum Teil delaminieren die Verbundmaterialien an der Grenzfläche Träger/Polymerschicht, häufiger beobachtet man jedoch, daß sich innerhalb der teilgequollenen Polymerschichten Risse bilden und sich so großflächige Polymerteile aus dem Verbundmaterial ablösen. Nach Auflösung des Verbundes quellen die abgelösten Polymer- teilchen ungehindert isotrop in allen drei Raumrichtungen auf. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Absorberelement auf Basis eines Verbundmaterials aus einem Träger und einem wasserabsorbierenden Polymerschaum zur Verfügung zu stellen, das in der Lage ist, Flüssigkeiten effektiv und rasch aufzunehmen, ohne daß sich der Verbund während des Quellvorgangs auflöst.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch ein Absorberelement, das sich im wesentlichen nur eindimensional ausdehnt und zwar senkrecht zum Trägermaterial.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Absorberelement aus wenigstens einem Verbundmaterial mit absorbierenden Elementen auf einem Träger, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf wenigstens einem Träger mehrere Elemente aus einem superabsorbierenden Schaum (Schaumelemente) rasterförmig in solchen Abständen

angeordnet sind, daß sich die Elemente in gequollenem Zustand an ihren Umfängen berühren.

Das Rastermuster ist frei wählbar. Es muß jedoch dafür Sorge ge-
5 tragen werden, daß die einzelnen Schaumelemente so voneinander beabstandet sind, daß ausreichend Raum zur Verfügung steht, um ein vollständiges Ausquellen der Schaumelemente zu ermöglichen. Der Abstand zwischen den Schaumelementen wird vorzugsweise so gewählt, daß sie nach beendetem Aufquellvorgang miteinander in Be-
10 rührung stehen. Ist der isotrope Quellungsfaktor beispielsweise 3,0, so muß - bei Schaumelementen in Form von Noppen (Zylindern) - der Abstand zwischen den Schaumelementen dem doppelten Durchmesser der Noppen entsprechen. Es muß also um das ursprüngliche Schaumelement herum ringförmig die 8-fache freie Fläche des ur-
15 sprünglichen Schaumelementes zur Verfügung stehen.

Es kann aber auch von Vorteil sein, die Abstände zwischen den Schaumelementen um bis zu 50%, insbesondere bis zu 20% geringer zu wählen als der Abstand, der erforderlich ist, damit sich die
20 Schaumelemente in gequollenem Zustand gerade berühren. Auf diese Weise kann eine zusätzliche Stabilität des ausgequollenen Verbundmaterials erzielt werden.

Andererseits kann es aber auch von Vorteil sein, die Abstände bis
25 zu 100%, vorzugsweise bis zu 50%, größer zu wählen als der Abstand, der erforderlich ist, damit die Schaumelemente in gequollenem Zustand miteinander in Berührung kommen. Auf diese Weise erhält man Verbundmaterialien, die auch in ausgequollenem Zustand ein hohes Maß an Durchlässigkeit für auftreffende Flüssigkeiten
30 aufweisen.

Durch das Aufbringen der Polymerschäume in Form eines Rasters in der erwähnten Art dehnt sich das Verbundmaterial im wesentlichen anisotrop und zwar nur in Richtung senkrecht zum Trägermaterial
35 signifikant aus. Eine Ausdehnung des Verbundmaterials in Richtung parallel zur Oberfläche des Trägermaterials erfolgt dagegen im wesentlichen nicht.

Die Form der Schaumelemente ist im allgemeinen frei wählbar. Sie
40 stellen im allgemeinen Erhebungen auf dem Träger dar, die zylindrisch, kalottenförmig, pyramidenförmig, kegelförmig, pyramidenstumpfförmig, kegelstumpfförmig etc sein können. Wünscht man eine erhöhte Durchlässigkeit des Verbundmaterials, dann wählt man die Form der Schaumelemente so, daß zwischen den gequollenen
45 Schaumelementen Lücken (Zwickelvolumina) verbleiben, welche eine hohe vertikale Durchlässigkeit sicherstellen. Dies wird vorzugsweise durch die Verwendung von Schaumelementen in Form von Noppen

oder nuppenartigen Erhebungen oder Erhebungen mit fünfeckigem Querschnitt erreicht.

Wünscht man dagegen ein Verbundmaterial, bei dem die gequollenen Schaumelemente eine im wesentlichen geschlossene Oberfläche bilden, d.h. die Schaumelemente sind flächendeckend, so verwendet man als Schaumelemente vorzugsweise Erhebungen mit dreieckigem, quadratischem, rechteckigem oder sechseckigem Querschnitt.

10 Bevorzugt sind Schaumelemente mit sechseckigem oder kreisförmigem Querschnitt.

Der Flankenwinkel der Schaumelemente, d.h. der Winkel zwischen der Trägeroberfläche und der Seitenfläche des Schaumelementes, 15 ist beliebig wählbar. Zweckmäßigerweise beträgt er 90°. In manchen Fällen ist es aber von Vorteil, wenn der Winkel kleiner ist, vorzugsweise im Bereich von 20 - 90° und insbesondere im Bereich von 50 - 90°. Es liegen dann Schaumelemente in Form eines Kegels oder 20 einer Pyramide oder in Form eines Kegelstumpfes oder eines Pyramidenstumpfes vor.

Die Höhe der Schaumelemente richtet sich nach dem Anwendungszweck des Absorberelementes. Für Hygiene- und Sanitärartikel liegt sie im allgemeinen im Bereich von etwa 0,1 mm bis etwa 20 mm. Die 25 Querschnittsfläche der Schaumelemente liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 400 mm², vorzugsweise 2 bis 100 mm². Das Verhältnis von Höhe (in mm) zu Querschnittsfläche der Schaumelemente (in mm²) liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 0,01, insbesondere im Bereich von 5 bis 0,01.

30 Das erfindungsgemäße Absorberelement kann ein oder mehrere Verbundmaterialien umfassen. Wenn es mehrere Verbundmaterialien umfaßt, können diese in Sandwich-Art aufgebaut sein, bei denen zwischen zwei identischen oder unterschiedlichen Trägermaterialien 35 eine strukturierte Schaumschicht eingelagert ist. Es sind jedoch auch mehrlagige Sandwich-Verbundmaterialien möglich.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Absorberelement zwei Verbundmaterialien, die einander mit 40 den die Schaumelemente tragenden Seiten so gegenüberliegen, daß die Schaumelemente des einen Verbundmaterials in die Zwischenräume zwischen den Schaumelementen des anderen Verbundmaterials hineinragen. In der Regel ist es ausreichend, die beiden Verbundmaterialien in der geschilderten Weise ineinanderzufügen. Unter 45 Umständen kann es zur Verbesserung der Stabilität auch nützlich sein, die beiden Verbundmaterialien mit einem wasserlöslichen Kleber aneinander zu fixieren. Ein derartiges Absorberelement hat

den Vorteil, daß die Aufnahmekapazität pro Volumen erheblich erhöht ist. Dabei ist es besonders zweckmäßig, Schaumelemente zu verwenden, bei denen der Flankenwinkel $<90^\circ$ beträgt, wie oben näher definiert.

5

Weiter ist es bei dieser Ausführungsform auch möglich, daß ein Verbundmaterial Schaumelemente aufweist, die in gequollenem Zustand eine geschlossene Oberfläche aufweisen, während das andere Verbundmaterial Schaumelemente aufweist, zwischen denen im gequollenen Zustand Lücken verbleiben. Dies ermöglicht einen effektiven Transport von Flüssigkeiten vertikal durch das zweite Verbundmaterial.

Als Trägermaterialien sind im Prinzip alle Materialien geeignet, die bei der Herstellung von Hygiene- oder Sanitärartikeln brauchbar sind. Sie können flüssigkeitspermeabel oder impermeabel sein. Bevorzugt sind die folgenden Materialien:

a) Folien aus Polymeren oder Metallen,
20 insbesondere back sheet Materialien wie Polyethylen, Polypropylen;
b) Nonwovens aus synthetischen und/oder halbsynthetischen und/oder natürlichen Fasern mit einem Flächengewicht von 5 - 400 g/m², die mit bekannten Herstellmethoden zugänglich sind.
25 Dazu zählen z.B. spunbonded, thermobonded, meltblown, air-laid, through airbonded und needlestitched Fasern. Eine ausführliche Zusammenstellung der Herstellung von Nonwovens findet sich in Nonwovens Industry, 1992, 37-41 und 1996, 94-95.

30 Auch Kombinationen aus verschiedenen Materialien, z.B. Polyester und Polyolefine, oder aus verschiedenen Fasertypen eines Materials können Verwendung finden. Zudem sind auch Composites aus Nonwovens geeignet, die mit unterschiedlichen oben erwähnten Verfahren hergestellt sind.

35

Die eingesetzten Nonwovens können durch geeignete Methoden permanent oder semipermanent hydrophiliert sein,

c) Papiere, wie sie z.B. als Taschentücher oder Handtücher Verwendung finden;
40 d) Gewebe aus synthetischen oder nichtsynthetischen Fasern
e) andere Schäume

Hier sind vor allem offenzellige Schäume von Interesse, die hydrophil sind oder hydrophiliert werden können und darüber hinaus noch weich und flexibel sind.

Als superabsorbierende Schäume sind alle bekannten, hydrophilen Schäume geeignet, die mindestens eine Aufnahmekapazität von 10 ml synthetischem Urin pro Gramm trockener Schaum und eine Absorptionsgeschwindigkeit von mindestens 0,1 g synthetischem Urin pro 5 Gramm Schaum und Sekunde aufweisen. Beispielsweise können die folgenden Schäume genannt werden, die in den ebenfalls aufgeführten Patenten und Patentanmeldungen beschrieben sind, auf deren Inhalt hiermit Bezug genommen wird.

10 SAP in PU-Schaum	US-A-4,725,628, US-A-4,725,629, US-A-4,731,391
PU-Schaum mit SAP als interpenetrierendes Netzwerk	EP-A-427219 US-A-4,990,541
15 SAP-Schaum aus dem Extruder	US-A-4,394,930, US-A-4,415,388, GB-A-2 136813 US-A-4,529,739 US-A-4,649,154
20 SAP-Schaum, wasserunlösliches Treibmittel	WO-A-94/22502
SAP-Schäum aus O/W Emulsion	EP-A-0 421 264
SAP-Schaum mit Treibmittel aus Polymeren	WO-A-88/09801
25 Monomermischung CO ₂ -Getriebe	EP-A-2 954 438 US-A-4,808,637
nachvernetzter SAP-Schaum (SAP = Superabsorbierendes Polymer).	WO-A-93/04092
30 Vorzugsweise verwendet man jedoch einen wasserabsorbierenden, vernetzten Polymerschaum, der erhältlich ist durch	
(I) Schäumen einer polymersierbaren wässrigen Mischung, die	
35	(a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Mono- mere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind, (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Mono- mere,
	(c) Vernetzer,
40	(d) Initiatoren.
	(e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids, (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polyme- risationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbilder,

wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt, und

(II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines 5 schaumförmigen Hydrogels und Einstellen des Wassergehalts des schaumförmigen Polymerisats auf 1 bis 45 Gew.-%.

Es wird eine polymerisierbare wässrige Mischung zu einem Schaum verarbeitet, der verarbeitungsstabil ist und beliebig geformt 10 werden kann. Die polymerisierbare wässrige Mischung enthält als Komponenten (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₂₅-Carbonsäuren oder Anhydride, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Croton- 15 säure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen außerdem monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphorsäure, Allylphosphonsäure und 25 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander bei der Herstellung der superabsorbierenden Schäume eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere der Gruppe (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen 30 dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Die Monomeren sind zu mindestens zu 50 Mol-% neutralisiert. Zur 35 Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Zur Neutralisation setzt man vorzugsweise Natronlauge oder Kalilauge ein. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonate oder Ammoniak vorgenommen werden. Die Säuregruppen der Monomeren werden vorzugsweise zu mindestens 40 65 Mol-% neutralisiert.

Die polymerisierbare wässrige Mischung kann gegebenenfalls 45 Monomere der Gruppe (b) enthalten. Hierunter sollen andere monoethylenisch ungesättigte Monomere verstanden werden, die mit den Monomeren (a) und (c) copolymerisierbar sind. Hierzu gehören

beispielsweise C₂-C₂₅-Olefine, die Amide und Nitrile von mono-
ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Meth-
acrylamid und N-Vinylformamid, Acrylnitril und Methacrylnitril,
5 Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlo-
rid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Allylpiperidiniumbromid, N-
Vinylimidazole wie z.B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol
und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methyl-
imidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimida-
zolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder
10 als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außer-
dem eignen sich Dialkylaminoalkylacrylate und Dialkylaminoalkyl-
methacrylate, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmeth-
acrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmeth-
acrylat. Die basischen Estern werden vorzugsweise in quaterni-
15 sierter Form oder als Salz eingesetzt. Weitere geeignete
Verbindungen der Gruppe (b) sind beispielsweise Vinylester von
gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat
oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in
der Alkylgruppe, wie z.B. Ethylvinylether oder Butylvinylether,
20 Ester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren,
z.B. Ester aus einwertigen C₁- bis C₂₅-Alkoholen und Acrylsäure,
Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z.B.
Maleinsäuremonomethylester und Hydroxyalkylester der genannten
monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. 2-Hydroxyethyl-
25 acrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethyl-
methacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmeth-
acrylat, N-Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcapro-
lactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten
einwertigen, gesättigten Alkoholen, z.B. von Alkoholen mit 10 bis
30 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylen-
oxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäu-
reester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder
Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylen-
glykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin ge-
35 eignete Monomere der Gruppe (b) sind alkylsubstituierte Styrole
wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol. Die Monomeren der Gruppe
(b) können auch in Mischung bei der Copolymerisation mit den an-
deren Monomeren eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus Vinyl-
acetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis.

40 Die Monomeren der Gruppe (c) haben mindestens 2 ethylenisch unge-
sättigte Doppelbindungen. Beispiele für solche Monomere, die bei
Polymerisationsreaktionen üblicherweise als Vernetzer eingesetzt
werden, sind N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykol-
45 diacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils
von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis
8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten. Trimethylolpropantri-

acrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. 5 dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetrallylethylen diamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, 10 Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylen-glykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 15 eines Diols oder Polyols ableiten. Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein Mol Glycerin, Pentaerythrittriallyl- 20 ether und/oder Divinylharnstoff.

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen der Monomeren (a) zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen.

30 Als Vernetzer kommen außerdem solche Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen tragen, die mit Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen der eingesetzten Monomeren der Gruppe (a) reagieren können. Die geeigneten funktionellen Gruppen 35 wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amide- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerin- 40 polyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykol- 45 polyglycidylether.

diglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylendithylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylfluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymeren von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und 10 Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für 15 solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate der wässrigen polymerisierbaren Lösung zugesetzt.

20 Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Poly-25 ethylenimine sowie Polyvinylamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zwei unterschiedliche Vernetzer eingesetzt, von denen der eine wasser-30 löslich und der andere wasserunlöslich ist. Der hydrophile Vernetzer, der in der wässrigen Phase der Reaktionsmischung löslich ist, bewirkt in konventioneller Weise eine relativ gleichmäßige Vernetzung des entstehenden Polymeren, wie es bei der Herstellung eines Superabsorbers üblich ist. Der hydrophobe 35 Vernetzer, der in der polymerisierbaren wässrigen Mischung unlöslich bzw. darin nur begrenzt löslich ist, reichert sich in der Tensidgrenzschicht zwischen der Gasphase und der polymerisierbaren wässrigen Phase an. Dadurch wird bei der nachfolgenden Polymerisation die Oberfläche des Schaums stärker vernetzt als 40 der innere Teil des Superabsorberhydrogels. Man erhält dadurch einen Kern-Schale-Aufbau des Schaums unmittelbar bei der Herstellung des Superabsorberschaums. Eine solche starke oberflächliche Vernetzung eines Superabsorberschaums ist bei den bekannten 45 Herstellverfahren des Standes der Technik nur dadurch möglich, daß man einen bereits gebildeten schaumförmigen Superabsorber nachträglich oberflächlich vernetzt. Für diese Nachvernetzung ist bei konventioneller Arbeitsweise ein eigener Prozeßschritt not-

wendig, der bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung entfallen kann.

Erfindungsgemäße Produkte mit einem Kern-Schale-Aufbau zeigen gegenüber homogen vernetzten Proben hinsichtlich der Aufnahmefgeschwindigkeit, Verteilungswirkung und Gelstabilität deutlich verbesserte Eigenschaften. Mit Ausnahme polyvalenter Metallionen sind alle oben beschriebenen wasserunlöslichen Vernetzer, die den unterschiedlichen Gruppen zugeordnet werden können, geeignet, um Schäume mit einem Kern-Schale-Aufbau herzustellen, d.h. Schäume, bei denen die gesamte Oberfläche stärker vernetzt ist als die darunter liegende Schicht, die oben als Kernschicht bezeichnet wurde. Besonders bevorzugte hydrophobe Vernetzer sind Diacrylate oder Dimethacrylate oder Divinylether von Alkandiolen mit 2 bis 25 C-Atomen (verzweigt, linear, mit beliebiger Anordnung der OH-Gruppen) wie z.B. 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,9-Nonandiol oder 1,2-Dodecandiol, Di-, Tri- oder Polypropylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinylbenzol, Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat, Allylglycidylether und Bisglycidylether der oben aufgeführten Alkandiole.

Geeignete hydrophile Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate mit einem Molekulargewicht M_N von 200 bis 4000, Divinylharnstoff, Triallylamin, Diacrylate oder Dimethacrylate von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols oder das Triacrylat eines Additionsprodukts von 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin und Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols.

Die Monomeren der Gruppe (a) sind in der polymerisierbaren wässrigen Mischung beispielsweise in Mengen von 10 bis 80 und vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% enthalten. Die Monomeren der Gruppe (b) werden nur gegebenenfalls zur Modifizierung der Superabsorberschäume eingesetzt und können in Mengen bis zu 50, vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-% in der polymerisierbaren wässrigen Mischung enthalten sein. Die Vernetzer (c) sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 5 und vorzugsweise von 0,01 und 2 Gew.-% vorhanden.

Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die

12

polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden.

5

Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azovertreibungen und die sogenannten Redox-

10 katalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B.

Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxy-

15 disulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden.

Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetoneperoxid, Methylmethyleketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-

20 Butylperneohexanoat, tert.-Butylperisobutyrate, tert.-Butyl-

per-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylper-

maleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristyl-peroxidicarbonat, Diacetylper-

oxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butyl-

25 per-3,5,5-tri-methylhexanoat, Acetylcylohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodecanoat.

Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid,

30 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in

üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vor-

zugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisieren-

35 den Monomeren.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente min-

destens eine der oben angegebenen Peroxide und als redu-

40 zierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sor-

bose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfat, -sulfat, -thio-

sulfat, -hyposulfat, -pyrosulfat oder -sulfid, Metallsalze, wie

Eisen-II-IONEN oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des

45 Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfat. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren

verwendet man beispielsweise $3 \cdot 10^{-6}$ bis 1 Mol-% der reduzierenden

Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator so genannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaaryl bisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azido-15 naphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoesäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 20 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

25 Die polymerisierbaren wässrigen Mischungen enthalten als Komponente (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids. Die Tenside sind für die Herstellung und die Stabilisierung des Schaums von entscheidender Bedeutung. Man kann anionische, kationische oder nichtionische Tenside oder Tensidmischungen verwenden, die mit 30 einander verträglich sind. Man kann niedermolekulare oder auch polymere Tenside einsetzen, wobei sich Kombinationen unterschiedlicher oder auch gleichartiger Typen von Tensiden als vorteilhaft herausgestellt haben. Nichtionische Tenside sind beispielsweise Additionsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, 35 Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Alkohole, Amine, Phenole, Naphthole oder Carbonsäuren. Vorteilhaft setzt man als Tenside Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an mindestens 10 C-Atome enthaltende Alkohole ein, wobei die Additionsprodukte pro Mol Alkohol 3 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder 40 Propylenoxid angelagert enthalten. Die Additionsprodukte enthalten die Alkylenoxid-Einheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung. Beispiele für nichtionische Tenside sind die Additionsprodukte von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol, Umsetzungsprodukte von 9 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfett- 45 alkohol und Additionsprodukte von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside bestehen aus Umsetzungsprodukten von Oxoalkoholen oder Ziegler-Al-

koholen mit 5 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, insbesondere mit 7 Mol Ethylenoxid. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside werden durch Ethoxylierung von Rizinusöl erhalten. Pro Mol Rizinusöl werden beispielsweise 12 bis 80 Mol

5 Ethylenoxid angelagert. Weitere handelsübliche Produkte sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von 18 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol, die Additionsprodukte von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols, oder die Umsetzungsprodukte von 7 bis 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxo-

10 alkohols. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Phenolalkoxylate wie beispielsweise p-tert.-Butylphenol, das mit 9 Mol Ethylenoxid umgesetzt ist, oder Methylether von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines C₁₂- bis C₁₈-Alkohols und 7,5 Mol Ethylenoxid.

15 Die oben beschriebenen nichtionischen Tenside können beispielsweise durch Veresterung mit Schwefelsäure in die entsprechenden Schwefelsäurehalbester überführt werden. Die Schwefelsäurehalbester werden in Form der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze als anionische Tenside eingesetzt. Als anionische Tenside eignen sich

20 beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Additionsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Alkylbenzolsulfonsäure oder von Alkylphenolethersulfaten. Produkte der genannten Art sind im Handel erhältlich. Beispiels-

25 weise sind das Natriumsalz eines Schwefelsäurehalbesters eines mit 106 Mol Ethylenoxid umgesetzten C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols, das Triethanolaminsalz von Dodecylbenzolsulfonsäure, das Natriumsalz von Alkylphenolethersulfaten und das Natriumsalz des Schwefelsäurehalbesters eines Umsetzungsprodukts von 106 Mol Ethylenoxid

30 mit 1 Mol Talgfettalkohol handelsübliche anionische Tenside. Weitere geeignete anionische Tenside sind Schwefelsäurehalbester von C₁₃/C₁₅-Oxoalkoholen, Paraffinsulfonsäuren wie C₁₅-Alkylsulfonat, alkylsubstituierte Benzolsulfonsäuren und alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren wie Dodecylbenzolsulfonsäure und Di-n-bu-

35 tylnaphthalinsulfonsäure sowie Fettalkoholphosphate wie C₁₅/C₁₈-Fettalkoholphosphat. Die polymerisierbare wässrige Mischung kann Kombinationen aus einem nichtionischen Tensid und einem anionischen Tensid oder Kombinationen aus nichtionischen Tensiden oder Kombinationen aus anionischen Tensiden enthalten. Auch kationische Tenside sind geeignet. Beispiele hierfür sind die mit Dimethylsulfat quaternierten Umsetzungsprodukte von 6,5 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Oleylamin, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid und mit Dimethylsulfat quaternierter Stearinsäuretriethanolaminester,

40 der bevorzugt als kationisches Tensid eingesetzt wird.

45

Der Tensidgehalt der polymerisierbaren wäßrigen Mischung beträgt 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. In den meisten Fällen weisen die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen einen Tensidgehalt von 1,5 bis 6 Gew.-% auf.

5

Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen können als Komponente (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler enthalten. Hierunter sollen mit Wasser mischbare organische Lösemittel verstanden werden, z.B. Alkohole, Glykole, Polyethylenglykole bzw.

10 davon abgeleitete Monoether, wobei die Monoether keine Doppelbindungen im Molekül enthalten. Geeignete Ether sind Methylglykol, Butylglykol, Butyldiglykol, Methyldiglykol, Butyltriglykol, 3-Ethoxy-1-propanol und Glycerinmonomethylether.

15 Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen enthalten 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Lösevermittlers. Falls Lösevermittler eingesetzt werden, beträgt ihr Gehalt in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vorzugsweise bis 25 Gew.-%.

20 Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und Zellkeimbildner enthalten. Verdicker werden beispielsweise zur Optimierung der Schaumstruktur und zur Verbesserung der Schaumstabilität eingesetzt. Man erreicht damit, daß der Schaum 25 während der Polymerisation nur geringfügig schrumpft. Als Verdickungsmittel kommen alle hierfür bekannten natürlichen und synthetischen Polymeren in Betracht, die die Viskosität eines wäßrigen Systems stark erhöhen. Hierbei kann es sich um wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische und natürliche Polymere handeln.

30 Als Verdicker sind auch pulverförmige Superabsorber geeignet. Eine ausführliche Übersicht über Verdicker findet man beispielsweise in den Veröffentlichungen von R.Y. Lochhead und W.R. Fron, Cosmetics&Toiletries, 108, 95-135 (Mai 1993) und M.T. Clarke, "Rheological Additives" in D. Laba (ed.) "Rheological Properties 35 of Cosmetics and Toiletries", Cosmetic Science and Technology Series, Vol. 13, Marcel Dekker Inc., New York 1993.

Als Verdicker in Betracht kommende wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische Polymere sind beispielsweise hochmolekulare 40 Polymerivate der oben unter (a) beschriebenen Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren. Solche Verdicker sind beispielsweise hochmolekulare Homopolymerivate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder geringfügig vernetzte Copolymerivate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und einer 45 Verbindung, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthält, z.B. Butandioldiacrylat. Außerdem eignen sich hochmolekulare Polymerivate von Acrylamid und Methacrylamid oder

Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid mit Molmassen von mehr als 1 Million. Solche Copolymerisate sind als Verdickungsmittel bekannt. Auch hochmolekulare Polyethylenglykole oder Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol sowie hochmolekulare Polysaccharide wie Stärke, Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl oder Derivate von Naturstoffen wie Carboxymethylcellulose Hydroxyethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Cellulose Mischether sind bekannte Verdicker. Eine weitere Gruppe von Verdickern sind wasserunlösliche Produkte, wie feinteiliges Siliciumdioxid, pyogene Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren in hydrophilen oder hydrophoben Modifikationen, Zeolithe, Titandioxid, Cellulosepulver, oder andere von Superabsorbern verschiedene feinteilige Pulver von vernetzten Polymerisaten. Die polymerisierbaren wässrigen Mischungen können die Verdicker in Mengen bis zu 30 Gew.-% enthalten. Falls solche Verdickungsmittel überhaupt eingesetzt werden, sind sie in Mengen von 0,1, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% in der polymerisierbaren wässrigen Mischung enthalten.

Um die Schaumstruktur zu optimieren, kann man gegebenenfalls Kohlenwasserstoffe mit mindestens 5 C-Atomen im Molekül zu der wässrigen Reaktionsmischung zusetzen. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Isooctan, Decan und Dodecan. Die in Betracht kommenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein und haben eine Siedetemperatur, die oberhalb der Temperatur der wässrigen Mischung während des Schäumens liegt. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe erhöhen die Standzeit der noch nicht polymerisierten geschäumten wässrigen Reaktionsmischung. Durch wird das Handling der noch nicht polymerisierten Schäume erleichtert und die Prozeßsicherheit erhöht. Die Kohlenwasserstoffe werden in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbare wässrige Mischung eingesetzt. Im Fall ihres Einsatzes betragen die bevorzugt in der wässrigen Mischung vorliegenden Mengen 0,1 bis 5 Gew.-%.

Um die Eigenschaften der Superabsorber zu variieren, beispielsweise die Aufnahmgeschwindigkeit und die Aufnahmekapazität von Wasser, kann es von Vorteil sein, der wässrigen Reaktionsmischung einen Polymerisationsregler oder eine Mischung mehrerer Polymerisationsregler zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Ameisensäure, Thioverbindungen wie 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure oder Amine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triethylamin, Morpholin oder Piperidin. Die Mengen an Polymerisationsregler können bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, betragen. Falls Polymerisationsregler

eingesetzt werden, verwendet man vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren.

Die unter (g) angegebenen fakultativ zu verwendenden Bestandteile 5 können einzeln, oder in Mischung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate eingesetzt werden. Man kann jedoch auch in Abwesenheit von Verdickern, Schaumstabilisatoren, Füllstoffen, Zellkeimbildner und Polymerisationsreglern arbeiten.

10 Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten wird in einer ersten Verfahrensstufe die oben beschriebene polymerisierbare wäßrige Mischung geschäumt. Zu diesem Zweck wird in der wäßrigen Monomerphase ein gegenüber Radikalen inertes Gas in Form von feinen Blasen 15 in der Art dispergiert, daß sich ein Schaum bildet. Das Eintragen von Gasblasen in die Monomerphase gelingt beispielsweise mit Hilfe von Schlag-, Schüttel-, Rühr- oder Peitschvorrichtungen. Ferner ist es möglich solche Schäume dadurch herzustellen, daß Gase aus einer flüssigkeitsbedeckten Öffnung ausströmen oder durch das Ausnutzen von Turbulenzerscheinungen in Strömungen. Schließlich kann auch die Ausbildung von Lamellen an Drähten oder Sieben für diesen Zweck genutzt werden. Diese unterschiedlichen Methoden können auch gegebenenfalls miteinander kombiniert werden. Als gegenüber Radikalen inerte Gase eignen sich 20 beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Helium, Neon und Argon. Vorzugsweise verwendet man Stickstoff.

Die Herstellung des Schaums erfolgt erfindungsgemäß getrennt von der Polymerisation. Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann 30 beispielsweise in technischen Apparaturen geschäumt werden, die für die Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Schäumen bekannt sind, vgl. Frisch und Saunders, Polymeric Foams Part II, S. 679 ff (1973). Das Schäumen der polymerisierbaren wäßrigen Mischung kann im Labor im einfachsten Fall in einer konventionellen Küchenmaschine erfolgen, die mit Schneebesen bestückt ist. Die Schlagschaumerzeugung wird vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgase sind beispielsweise Stickstoff, Edelgase oder Kohlendioxid verwendbar. Zur Herstellung des Schaums werden alle Komponenten der Reaktionsmischung vereinigt. 35 Zweckmäßigerweise geht man dabei so vor, daß zunächst alle wasserlöslichen Komponenten in Wasser gelöst werden und daß man erst danach die wasserunlöslichen Stoffe zusetzt. Je nach verwendetem Verfahren der Schlagschaumerzeugung und in Abhängigkeit von dem in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung enthaltenen Initiator 40 kann es auch von Vorteil sein, den Initiator erst am Ende des Aufschlagprozesses der Mischung zuzusetzen. Die Konsistenz der Schlagschäume kann in einem weiteren Bereich variiert werden. So 45

ist es möglich, leichte fließfähige Schlagschäume oder aber steife, schnittfeste Schäume herzustellen. Ebenso kann man die mittlere Größe der Gasblasen, ihre Größenverteilung und ihre Anordnung in der Flüssigkeitsmatrix durch die Auswahl der Tenside, 5 der Lösevermittler, Verdicker und Schaumstabilisatoren, Zellkeimbildner, der Temperatur und der Aufschlagtechnik in einem weiten Bereich variieren, so daß man in einfacher Weise Dichte, Offenheit oder Wandstärke des Matrixmaterials einstellen kann. Die Temperaturen der polymerisierbaren wässrigen Mischung liegen 10 während des Schäumvorgangs in dem Bereich von -10 bis 100, vorzugsweise 0 bis +50°C. In jedem Falle werden bei der Schaumerzeugung Temperaturen angewandt, die unterhalb des Siedepunkts von Bestandteilen der polymerisierbaren wässrigen Mischung liegen. Die Schaumerzeugung kann auch unter erhöhtem Druck erfolgen, z.B. bei 15 1,5 bis 25 bar. Bevorzugt wird jedoch unter Atmosphärendruck gearbeitet.

Der besonders bevorzugte Schaum ist in der deutschen Patentanmeldung P 195 409 51.5 der Anmelderin beschrieben, auf deren Inhalt 20 hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die Herstellung der Verbundmaterialien kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen:

25 a) Die Schaumelemente werden direkt auf dem Träger erzeugt.

Die Herstellung erfolgt zweckmäßigerweise dadurch, daß der ggf. aufgeschlagene Monomerschaum auf das Trägermaterial in dem gewünschten Rastermuster und in einer Dicke von 0.05 bis 20 mm, be- 30 vorzugt 0.1 bis 10 mm aufgebracht und anschließend auspolymerisiert wird. Das Aufbringen der Schaumelemente ist mit allen gängigen Techniken möglich, z.B. kann es mit Hilfe von Schablonen, durch Drucktechniken wie z.B. Siebdruckverfahren oder auch durch gezieltes Aufspritzen einzelner Schaumelemente z.B. mit Hilfe des 35 Ink-Jet-Verfahrens erfolgen. Die so erhaltenen, frei stehenden Schaumelemente können anschließend in geeigneter Weise auspolymerisiert werden, wie es in den oben genannten Patenten und Patent- anmeldungen beschrieben ist. Die Polymerisation der bevorzugten 40 Schäume erfolgt wie in der P 195 40 951.5 beschrieben. Sie kann je nach verwendetem Initiator durch Temperaturerhöhung, durch Lichteinwirkung, durch Bestrahlen mit Elektronenstrahlen oder auch durch Temperaturerhöhung und Lichteinwirkung erfolgen. Um die Temperatur der geschäumten polymerisierbaren wässrigen Mi- 45 schung zu erhöhen, kann man alle in der Technik üblichen Verfahren anwenden, beispielsweise den Schaum mit heizbaren Platten in Kontakt bringen, Einwirkung von Infrarotbestrahlung auf den polymerisierbaren Schaum oder Beheizen mit Hilfe von Mikrowellen.

Falls dickere Schichten eines Schaumstoffs hergestellt werden sollen, z.B. Schäume mit Dicken von mehreren Zentimetern, ist die Erwärmung des polymerisierbaren geschäumten Materials mit Hilfe einer Mikrowelle besonders vorteilhaft, weil auf diesem Wege eine 5 relativ gleichmäßige Erwärmung erreicht werden kann.

Die Polymerisation erfolgt beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 180, vorzugsweise in dem Bereich von 20 bis 100°C.

10 Bei Initiierung der Polymerisation durch Lichteinwirkung auf das geschäumte polymerisierbare Material kann man alle konventionellen Belichtersysteme anwenden, sofern ihr Emissionsspektrum an den eingesetzten Photoinitiator adaptiert ist. Bei einem Start der Polymerisation durch Belichten wird vorteilhaft eine Kombination 15 eines Photoinitiators eines thermischen Initiators oder/und aber ein Photoinitiator eingesetzt, der auch als thermischer Initiator wirken kann, z.B. Azoinitiatoren. Da sich der Schaum während der Polymerisation durch die hohe Polymerisationswärme stark erwärmt, wird auf diese Weise ein besonders schneller und effektiver 20 Ablauf der Polymerisationsreaktion erreicht. Bei der Initiierung durch Lichteinwirkung liegt die Polymerisationstemperatur in dem Bereich von 0 bis 150, vorzugsweise 10 bis 100°C.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist 25 darin zu sehen, daß die Polymerisation unter weitgehendem Erhalt der Struktur der geschäumten polymerisierbaren wässrigen Mischung abläuft, d.h. der polymerisierbare Schaum verändert während der Polymerisation sein Volumen nur unwesentlich. Die Polymerisationsreaktion wird durch die Starttemperatur, die Initiierungstechnik 30 oder die Wärmeabfuhr beeinflußt. Die Polymerisationstemperatur wird vorzugsweise dahingehend kontrolliert, daß ein Sieden der polymerisierbaren wässrigen Mischung vermieden wird. Mit fortschreitender Polymerisation tritt eine Verfestigung des Schaums infolge zunehmender Gelbildung ein. Nach Beendigung der Polymerisation 35 liegt ein schaumförmiges Hydrogel vor, daß einen Wassergehalt von 30 bis 80 Gew.-% hat. Der Schaum hat zumindest teilweise eine offenzellige Struktur. Für die Anwendung des Schaums als Superabsorber ist eine Restfeuchte von 1 bis 45, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% wünschenswert. Das bei der Polymerisation an- 40 fallende schaumförmige Hydrogel wird daher meistens getrocknet. Um einen flexiblen Schaum zu erhalten, muß der Schaum eine gewisse Restfeuchte aufweisen. Der Wassergehalt hängt stark von der Dichte des erzeugten Schaums ab. Je höher die Dichte ist, desto mehr Restfeuchte ist einzustellen. Daher kann eine Obergrenze von 45 35 bis 45 Gew.-% Wasser durchaus sinnvoll sein. Wird ein Ansatz mit sehr hohem Festgehalt polymerisiert, der einen Schaum mit einer sehr hohen Dichte ergibt, kann es sogar notwendig sein,

nach der Polymerisation den Schaum weiter anzufeuchten, um die notwendige Flexibilität zu erhalten.

Der Schaum kann mit Hilfe aller konventionellen Techniken ge-
5 trocknet werden, beispielsweise durch Erhitzen mit einem heißen Gasstrom, durch Anlegen von Vakuum, durch Infrarotbestrahlung oder durch Erhitzen mit Mikrowellenstrahlung. Die Mikrowellenstrahlung erweist sich auch hier wiederum beim Trocknen von großvolumigen Formkörpern als vorteilhaft.

10

Als Alternative zu vorstehendem Vorgehen kann man bei relativ dünnflüssigen Schlagschäumen den Schaum mittels einer Schablone auftragen und die Schablone bis nach der Polymerisation auf dem Trägermaterial belassen.

15

b) Die Schaumelemente werden in fertigem Zustand aufgebracht

Man kann die Strukturelemente separat herstellen und anschließend auf dem Trägermaterial fixieren z.B. durch Aufkleben. Die Fixierung kann dabei punktuell oder flächig erfolgen.

Wesentlich ist, daß der Schaum eine gute Haftung auf dem Träger zeigt, da nur dann eine Delaminierung der Schaumelemente vom Träger verhindert werden kann. Im Falle der Delaminierung würde der gewünschte Effekt nicht auftreten, da dann die Schaumelemente un-
25 gehindert dreidimensional ausquellen würden.

Zur Erzielung einer guten Haftung ist es vorteilhaft, den Monomerschaum auf den Träger aufzutragen und anschließend zu polymerisieren. Bei vielen Substraten, wie z.B. hydrophilierte Polypro-
30 pylen- oder Polyestervliese, oder auch Schäumen, wird per se eine sehr gute Haftung erzielt, ohne daß ein zusätzlicher Haftvermittler oder Kleber notwendig ist. Jedoch kann es bei einzelnen Substraten, insbesondere bei glatten Filmen oder Folien, von Vorteil sein, einen Haftvermittler einzusetzen oder den Schaum auf physi-
35 kalischem Wege an den Träger zu binden. Welcher Weg beschritten wird bzw. welche Art von Haftvermittler eine optimale Wirkung zeigt, ist unmittelbar vom eingesetzten Trägermaterial abhängig.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren erhält man einen überwie-
40 gend oder zumindest teilweise offenzelligen Superabsorberschaum, der in vollständig getrocknetem Zustand relativ hart und spröde ist. Für viele Anwendungen werden jedoch Schäume bzw. Schaumelemente verlangt, die flexibel sind. Dies kann mit Hilfe von externen Weichmachern oder durch eine interne Flexibilisierung gesche-
45 hen.

Externe Weichmacher sind Komponenten, die zusätzlich zu den gelbildenden Komponenten entweder der Reaktionsmischung vor dem Verschäumen zugesetzt werden, oder die nachträglich auf den Schaum aufgetragen werden. Als Weichmacher kommen beispielsweise

5 hydrophile und hygroskopische Substanzen in Betracht. Eine externe Flexibilisierung wird in erster Linie durch das gezielte Einstellen eines bestimmten Restwassergehalts erreicht. Weiterhin kann die Flexibilisierung durch den Einsatz von beispielsweise Polyolen wie Glycerin, Polyalkylenglykolen wie Polyethylen-

10 glykolen oder Polypropylenglykolen, oder kationischen Tensiden verbessert werden. Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise mit Dimethylsulfat quaternierte Umsetzungsprodukte von 1 Mol Oleylamin mit 5 bis 10 Mol Ethylenoxid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridinium-

15 bromid und Ethanolaminester langkettiger Fettsäuren wie Stearin-säurediethanolaminester, Stearinsäuremonoethanolaminester und Stearinsäuretriethanolaminester, der bevorzugt als externer Weichmacher eingesetzt wird.

20 Unter interner Flexibilisierung des Schaums wird der Einsatz von weichmachenden Komponenten verstanden, die in die Gelstruktur eingebaut werden. Hierbei kann es sich um Substanzen handeln, die selbst ungesättigte Gruppen tragen und bei der Polymerisation als Monomere (b) in der polymerisierbaren wässrigen Mischung vorliegen

25 und mit in die Gelstruktur eingebaut werden oder daß sie mit dem gelbildenden Material reagieren. Der interne Weichmacher soll eine Erniedrigung der Glastemperatur des Polymeren bewirken, das den Superabsorber darstellt. Als interne Weichmacher sind beispielsweise Olefine, Ester aus ethylenisch ungesättigten C₃-

30 bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen C₂ bis C₃₀-Alkoholen oder Polyethylenglykol- oder Polypropylenglykolmonoester von mono-ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren geeignet. Zur internen Flexibilisierung eignen sich diejenigen Monomeren (b), die die Glastemperatur der entstehenden Copolymerisate mit den

35 Monomeren (a) herabsetzen, z.B. Vinylester von mindestens 4 C-Atome enthaltenden gesättigten Carbonsäuren, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, Vinyllactame und alkyl-substituierte Styrole wie Ethylstyrol.

40 Wie oben bereits angegeben wurde, kann eine inhomogene Vernetzungsdichte bei den erfindungsgemäßen Superabsorberschäumen bereits während der Herstellung erzeugt werden. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn man als Monomere der oben beschriebenen Komponenten

(a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamido-propansulfonsäure oder deren Mischungen und

5 (c) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer einsetzt.

Dennoch kann es wünschenswert sein, den Vernetzungsgrad des Schaumes nachträglich zu verändern. Um dieses Ziel zu erreichen, kann man beispielsweise während der Polymerisation durch den Zusatz geeigneter Monomere in das Gel latente Vernetzungsstellen einbauen, die unter den Bedingungen der Schaumherstellung nicht zu Vernetzungsreaktionen führen, jedoch unter speziellen Bedingungen, die nachträglich angewandt werden können, z.B. durch stark erhöhte Temperatur, in der Lage sind, weitere Vernetzungspunkte in der Gelstruktur zu bilden. Als Beispiele für solche Monomere kann der Einbau von Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen dienen, die bei höherer Temperatur, d.h. bei Temperaturen oberhalb von 150°C in der Lage sind, mit den Carboxylgruppen in der Schaumstruktur zu reagieren. Geeignete Verbindungen, die latente Vernetzungsstellen aufweisen, sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Monoacrylsäureester des Glycerins, Monoacrylate oder Monomethacrylate von Polyethylenglykolen mit mindestens 2 Ethylenglykoleinheiten, Monoacrylate oder Monomethacrylate von Polypropylenglykolen mit mindestens 2 Propylenglykoleinheiten und Monomethacrylate von mehrwertigen Alkoholen, z.B. Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Glycerinmonomethacrylat.

30 Als weitere Möglichkeit einer homogenen Nachvernetzung bietet sich der nachträgliche Zusatz von Vernetzungsreagenzien an, d.h. Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Gruppen aufweisen, die unter geeigneten Bedingungen in der Lage sind, z.B. beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 70°C, mit den Säuregruppen des Schaumförmigen Hydrogel zu reagieren. In diesem Falle ist es auch möglich, gesteuert über die Eindringtiefe des Vernetzers, eine Modifikation der inhomogenen Vernetzungsdichte zu erreichen. Geeignete Vernetzer bilden mit den Carboxylgruppen der Polymermatrix kovalente oder ionische Bindungen. Geeignete Vernetzungsmittel sind Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen der gleichen oder unterschiedlichen Art aufweisen, z.B. Hydroxy-, Amino-, quaternäre Ammonium-, Isocyanato-, Epoxi-, Azi-ridino-, Ester- oder Amidgruppen. Bevorzugte Nachvernetzungsmittel sind Polyalkohole wie Glycerin oder Bisepoxide. Das Auftragen der Vernetzungsmittel auf das geschäumte Material kann beispiels-

weise durch Sprühen, Tauchen oder durch Gasphasenabscheidung erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Absorberelemente können in allen Arten von 5 Hygiene- oder Sanitärtikeln oder in Wundverbänden Anwendung finden, beispielsweise Babywindeln, Damenbinden oder Inkontinenzproduktten. Die Ausgestaltung derartiger Artikel erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise wie in der WO-A-94/22502 beschrieben. Die Absorberelemente können anstelle der in dieser Publikation 10 beschriebenen superabsorbierenden Schaumschichten eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 4 sowie der Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

15

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht auf ein Absorberelement aus einem Verbundmaterial vor und nach dem Quellen;
Fig. 2 einen schematischen Querschnitt durch das Absorberelement 20 der Fig. 1 vor und nach dem Quellen;
Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch ein Absorberelement aus zwei Verbundmaterialien vor dem Quellen;
Fig. 4 einen schematischen Querschnitt durch das Absorberelement nach Fig. 3 nach dem Ausquellen.

25

Fig. 1 zeigt ein Absorberelement aus einem Verbundmaterial 1 aus einem Trägervlies 3, auf dem sind mehrere in Form von Noppen vorliegende Schaumelemente 4 aufgebracht sind. Bei Aufnahme von Flüssigkeit quellen die Schaumelemente 4, d.h. man erhält die 30 gequollene Schaumelemente 6 mit wesentlich größerem Querschnitt. Der Abstand der Schaumelemente 4 ist so gewählt, daß sie sich nach dem Quellen berühren, wie dies aus Fig. 1 und aus Fig. 2 ersichtlich ist. Zwischen den gequollenen Schaumelementen 6 verbleiben Lücken 5, die eine hohe vertikale Durchlässigkeit für die 35 zu absorbierende Flüssigkeit sicherstellen. Die Figur 2 zeigt, daß sich die Schaumelemente 4 nahe der Trägeroberfläche nur begrenzt ausdehnen, während sie sich mit größer werdendem Abstand vom Träger zunehmend unbehindert ausdehnen können, so daß die gequollenen Schaumelemente 6 die in Fig. 2 gezeigte konische Struktur 40 aufweisen. Somit kann sich das Verbundmaterial 1 bzw. das Absorberelement nur in einer Richtung ausdehnen und zwar senkrecht zur Oberfläche des Trägers 3.

Die Figur 3 zeigt ein Absorberelement aus zwei Verbundmaterialien 45 1 und 2. Auf jedem Träger 3, die unterschiedlicher Natur sein können, sind Schaumelemente 4 der in den Fig. 1 und 2 gezeigten Art aufgebracht. Die beiden Verbundmaterialien werden so mitein-

ander kombiniert, daß die Schaumelemente 4 des einen Verbundmaterials 1 in die Zwischenräume zwischen den Schaumelementen 4 des anderen Verbundmaterials 2 hineinragen. Das resultierende Absorberelement hat den Vorteil, daß die Aufnahmekapazität für Flüssigkeiten auf diese Weise etwa verdoppelt wird.

Fig. 4 zeigt das Absorberelement der Figur 3 nach dem Ausquellen. Es ist ersichtlich, daß eine Ausdehnung nur senkrecht zur Trägeroberfläche erfolgt ist, die Gestalt der gequollenen Schaumelemente 6 ist wie in Fig. 2 gezeigt. Die beiden Verbundmaterialien werden von den Schaumelementen senkrecht zur Trägeroberfläche auseinandergedrückt, so daß die Schaumelemente aus den Lücken, in die sie hineinragen, herausgleiten und die Verbundmaterialien sich somit voneinander entfernen.

15

Die in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen Untersuchungen werden wie folgt durchgeführt:

Um die aus dem schaumförmigen Superabsorber extrahierbaren Anteile zu bestimmen, wird eine getrocknete und gemahlene Schaumprobe in einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung dispergiert und die Dispersion 1 Stunde gerührt. Danach filtriert man das schaumförmige Material ab und bestimmt die Menge des extrahierten Anteils im Filtrat titrimetrisch.

25

Die Aufnahmekapazität des Verbundmaterials an Wasser pro Gramm Material wird an Probestücken bestimmt, die ein Gewicht von jeweils 1 g aufweisen. Die Prüfung der Retention erfolgt hierbei nach dem sogenannten Teebeuteltest. Als Flüssigkeit dient dabei eine 0,9 %ige Kochsalzlösung. 1 g des Materials wird in einen Teebeutel gefüllt, der dann verschlossen wird. Dabei ist darauf zu achten, daß der Teebeutel genügend Raum zum vollständigen Ausquellen bietet. Der Teebeutel wird danach eine bestimmte Zeit lang in die Flüssigkeit eingetaucht und nach einer Abtropfzeit von 10 Minuten zurückgewogen. Für die Berechnung der Absorptionskapazität muß ein Blindversuch durchgeführt werden, bei dem ein Teebeutel ohne Material in die Lösung eingetaucht und das Gewicht des Teebeutels nach der oben angegebenen Abtropfzeit von 10 Minuten bestimmt wird. Die Aufnahmekapazität ergibt sich dann aus folgender Beziehung

$$\text{Aufnahmekapazität} = \frac{\text{Gewicht des Teebeutels mit Probe} - \text{Gewicht des Teebeutels im Blindversuch}}{\text{Gewicht der eingewogenen Probe}}$$

Die Retention wird folgendermaßen ermittelt:

Gleiche Vorgehensweise wie oben, nur wird anstelle des Abtropfens der Teebeutel 3 min in einer Zentrifuge mit einer Beschleunigung 5 von 250 g geschleudert.

$$\text{Retention} = \frac{\text{Gewicht des Teebeutels nach dem Schleudern.} - \text{Gewicht des Teebeutels im Blindversuch}}{10 \text{ Gewicht der eingewogenen Probe}}$$

Die Aufnahmgeschwindigkeit (Adsorption Speed, im folgenden mit AS bezeichnet) wurde dadurch ermittelt, daß man aus dem Verbundmaterial bzw. Absorberelement rechteckige Proben mit einem Ge- 15 wicht von 1 g mit Hilfe eines scharfen Messers ausschnitt. Diese Proben wurden in einer Petrischale mit 20 g synthetischem Urin übergossen. Mit Hilfe einer Stoppuhr wurde die Zeit ermittelt, die die Probe benötigte, um den synthetischen Urin vollständig aufzunehmen. Die Aufnahmgeschwindigkeit (AS) in g/g · sec er- 20 rechnet sich zu:

$$\text{AS} = 20 \text{ g/ [1 g · sec gemessene Zeit (in sec)]}$$

Rezeptur für synthetischen Urin:

25 In 1 l destilliertem Wasser werden die folgenden Salze gelöst:
 2,00 g KCl
 2,00 g Na₂SO₄
 0,85 g NH₄H₂PO₄
 0,15 g (NH₄)₂HPO₄
 30 0,19 g CaCl₂
 0,23 g MgCl₂
 Die eingesetzten Salze müssen wasserfrei sein.

Beispiel 1

35 In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt:
 224,23 g einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser
 49,68 g Wasser
 40 21,36 g Acrylsäure
 3,15 g Additionsprodukt von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talg-
 fettalkohol
 2,60 g Pentan
 1,05 g Triacylsäureester eines mit 20 Ethylenoxid veretherten
 45 Glycerins
 0,53 g 1,4-Butandioldiacrylat.

Die erhaltene homogene Mischung wurde in einen 21-Kolben einge-füllt, in den von unten her Argon eingeleitet wurde. In den Kolben waren zwei Schneebesen eingesetzt, die mit jeweils einem Rührer der Firma Janke & Kunkel Typ RW 20 DZM verbunden waren. Der 5 Argonstrom wurde so eingestellt, daß er mit einer Geschwindigkeit von 80 l/h durch die Reaktionsmischung perlte. Die beiden Rührer wurden zunächst auf eine Drehzahl von 60 UpM eingestellt. Zu der Reaktionsmischung wurden 45,00 g feingemahlener handelsüblicher Superabsorber auf Basis von schwach vernetztem Poly-natriumacry-10 lat (Partikelgröße <100 µm) gegeben und homogen untergemischt. Die freie Öffnung des Kolbens wurde fast vollständig mit Parafilm abgedichtet und die Rührerdrehzahl auf 1000 Upm eingestellt. Die Mischung wurde bei dieser Drehzahl 20 min aufgeschlagen. 5 Minuten vor Ende des Aufschlagprozesses wurden 11,9 g einer 3 %igen, 15 wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in den Kolben gegeben. Nach Ende der Aufschlagperiode wurde ein feinteiliger, gut fließfähiger Schlagschaum erhalten.

In eine teflonbeschichtete Aluminiumform (Breite: 10 cm, Länge 20 20 cm) wurde zunächst ein hydrophiliertes, thermobonded Polypropylenevlies (Dicke 0.19 mm, 20 g/m²) eingelegt. Darauf wurde eine 1,5 mm starke Teflonschablone aufgelegt, die 5 mm Bohrungen mit 5 mm Abständen zwischen den Bohrungen entsprechend dem in Fig. 1 skizzierten Raster aufweist. In die Öffnungen wurde der oben her-25 stellte Schaum mit einem Gummischieber eingestrichen. Dann wurde die Form auf einer konventionellen Heizplatte (Ceran 500) bei einer Heizplattentemperatur von 163°C 2 min erhitzt. Anschließend wurde die Probe 2 min mit einem UV-Strahler (UVASpot 400 der Firma Höhle) bestrahlt, währenddessen die Heizung beibehalten 30 wurde und schließlich wurde die Probe weitere 2 min ohne Bestrahlung erhitzt.

Der nach Abheben der Schablone erhaltene Verbund wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet. Ein Teil der 35 Probe wurde zu Analysenzwecken zermahlen, während der Rest mit destilliertem Wasser auf eine Restfeuchte von 25% eingestellt wurde.

Die auspolymerisierten Schaumelemente hafteten sehr gut am Trä-40 gervlies.

Eigenschaften des erhaltenen Verbundmaterials:

Quellungsverhalten: Die Superabsorberpunkte quollen gleichmäßig 45 unter Erhalt des Verbundes

Aufnahme: 23.0 g/g

27

Retention:	10.2 g/g
Extrahierbare Anteile:	9.8 %
AS:	0.5 g/g sec

5 Beispiel 2

Die Vorgehensweise war identisch mit Beispiel 1, nur wurde als Schablone eine 3 mm starke Teflonschablone mit 8 mm Bohrungen und einem Abstand zwischen den Bohrungen von 11 mm verwendet.

10

Die auspolymerisierten Schaumelemente hafteten sehr gut am Trägervlies.

Eigenschaften des erhaltenen Verbundmaterials:

15 Quellungsverhalten: Die Superabsorberpunkte quollen gleichmäßig unter Erhalt des Verbundes

Aufnahme:	24.10 g/g
	10.8 g/g
20 Extrahierbare Anteile:	9,4 %
AS:	0.43 g/g sec

Beispiel 3

25 Man wiederholte Beispiel 1, wobei jedoch 55,0 g fein gemahlener Superabsorber, wie in Beispiel 1 definiert, verwendet wurden.

Die auspolymerisierten Schaumelemente hafteten sehr gut am Trägervlies.

30

Eigenschaften des erhaltenen Verbundmaterials:

Quellungsverhalten: Die Superabsorberpunkte quollen gleichmäßig unter Erhalt des Verbundes

35 Aufnahme:	22.3 g/g
Retention:	9.8 g/g
Extrahierbare Anteile:	11,5 %
AS:	0.48 g/g sec

40 Vergleichsbeispiel 1

Es wurde ein Schlagschaum gemäß Beispiel 1 hergestellt.

In eine teflonbeschichtete Aluminiumform (Breite: 10 cm, Länge 20 cm) mit 3 mm hohem Rand wurde dann ein hydrophiliertes, thermo-bonded Polypropylenvlies (Dicke 0.19 mm, 20 g/m²) eingelegt. Auf dieses Vlies wurde in einer Dicke von 3 mm der obige Schlagschaum

gestrichen. Die Form wurde auf einer konventionellen Heizplatte (Ceran 500) bei einer Heizplattentemperatur von 163°C 2 min erhitzt, dann wurde die Probe 2 min mit einem UV-Strahler (UVASpot 400 der Firma Hönnle) bestrahlt, währenddessen die Heizung beibehalten wurde und schließlich wurde die Probe weitere 2 min ohne Bestrahlung erhitzt.

Der erhaltene sehr gut aneinander haftende Verbund wurde in einem Vakuumtrockenschränk bei 70°C vollständig getrocknet. Ein Teil der Probe wurde zu Analysenzwecken zermahlen, während der Rest mit destilliertem Wasser auf eine Restfeuchte von 25% eingestellt wurde.

Quellungsverhalten: Beim Aufquellen in einem Überschuß an synthetischem Urin zerriß die teilgequollene Schaumschicht. Der größere Teil löste sich komplett vom Träger ab, während ein kleiner Teil in Form einer dünnen Schicht auf dem Träger verblieb. Die abgelöste Schaumschicht quoll isotrop auf.

20 Vergleichsbeispiel 2

Die Schlagschaumherstellung war identisch mit Vergleichsbeispiel 1. In die oben erwähnte Form wurde zunächst ein identisches Vlies wie in Vergleichsbeispiel 1 gelegt. Darauf wurde eine geschlossene Schaumschicht mit 3 mm Dicke gestrichen und die Schaumschicht mit einem weiteren Vlies abgedeckt.

Die Polymerisation erfolgte wie im Vergleichsbeispiel 1.

Es wurde ein Verbund mit sehr gut aneinander haftenden Bestandteilen erhalten.

Quellungsverhalten: Beim Aufquellen in einem Überschuß an synthetischem Urin zerriß der Verbund in 3 Teile. Die teilgequollene Schaumschicht löste sich zum größten Teil von beiden Vliesen ab, während ein kleiner Teil auf den beiden Trägern in Form von dünnen Schichten verblieb. Die abgelösten Schaumschichten quollen isotrop auf.

40 Vergleichsbeispiel 3

Die Schlagschaumherstellung war identisch mit Vergleichsbeispiel 1. Dann wurde eine 1.5 mm hohe Schlagschaumschicht in die oben erläuterte Form eingefüllt und das Vlies eingelegt, auf das eine weitere 1.5 mm hohe Schlagschaumschicht gestrichen wurde. Die

weitere Vorgehensweise war wieder identisch mit dem Vergleichsbeispiel 1.

Es wurde wiederum ein Verbund mit sehr gut aneinander haftenden 5 Bestandteilen erhalten.

Quellungsverhalten: Beim Aufquellen in einem Überschuß an synthetischem Urin zerriß der Verbund in 3 Teile. Die teilgequollenen Schaumschichten lösten sich auf beiden Seiten zum größten 10 Teil vom Vlies ab, während ein kleiner Teil auf beiden Seiten des Trägers in Form von dünnen Schichten verblieb. Die abgelösten Schaumschichten quollen isotrop auf.

Beispiel 4

15

Es wurde ein Verbundmaterial wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt.

Aus zwei der erhaltenen Verbundmaterialien wurde durch einfaches 20 ineinanderschieben in der oben geschilderten Weise ein Absorberelement mit einer Dicke von 2 mm hergestellt. Beim Aufquellen in einem Überschuß von 0.9%iger Kochsalzlösung oder auch von synthetischem Urin trennten sich die beiden ineinander verschachtelten Verbunde. Die Dicke des Absorberelements stieg von 2 mm auf 5.5 25 mm an.

Eigenschaften des Absorberelements:

Aufnahme: 1.96 g/cm²

30 Retention: 0.88 g/cm²

AS: 0.50 g/g sec

Die Aufnahmekapazität pro Fläche hat sich gegenüber dem einfachen Verbund in etwa verdoppelt ohne signifikanten Verlust in der Aufnahmgeschwindigkeit. 35

Beispiel 5

Die Vorgehensweise war identisch mit Beispiel 4, nur wurde als 40 Schablone eine Teflonscheibe verwendet, deren Bohrungen keine senkrechten sondern auf 75° abgeschrägte Wände aufwiesen.

Die auspolymerisierten Schaumelemente hafteten sehr gut am Trägervlies.

45

Eigenschaften des erhaltenen Verbundmaterials:

30

Quellungsverhalten: Die Superabsorberpunkte quollen gleichmäßig unter Erhalt des Verbundes

Aufnahme: 22.1 g/g das entspricht 0.88 g/cm²

Retention: 9.8 g/g das entspricht 0.39 g/cm²

5 Extrahierbare Anteile: 9.4 %

AS: 0.43 g/g sec

Aus zwei der erhaltenen Verbunde wurde durch einfaches ineinander schieben in der oben geschilderten Weise ein Absorberelement 10 mit einer Dicke von 1.9 mm hergestellt. Beim Aufquellen in einem Überschuß von 0.9%iger Kochsalzlösung oder von synthetischem Urin entfernen sich die beiden ineinander verschachtelten Verbunde voneinander, wie in Fig. 4 gezeigt. Die Dicke des Absorberelements stieg von 1.9 mm auf 5.2.

15

Eigenschaften des Absorberelements:

Aufnahme: 1.64 g/cm²

Retention: 0.74 g/cm²

20 AS: 0.45 g/g sec

Die Aufnahmekapazität pro Fläche hat sich in etwa verdoppelt ohne Verlust in der Aufnahmgeschwindigkeit.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Absorberelement aus wenigstens einem Verbundmaterial mit absorbierenden Elementen auf einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß auf wenigstens einem Träger (3) mehrere Elemente (4) aus einem superabsorbierenden Schaum rasterförmig in solchen Abständen angeordnet sind, daß sich die Elemente (4) in gequollenem Zustand an ihren Umfängen berühren.
- 10 2. Absorberelement nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zwei Verbundmaterialien (1,2), die einander mit den die Elemente (4) tragenden Seiten so gegenüberliegen, daß die Elemente (4) des einen Verbundmaterials (1) in die Zwischenräume zwischen den Elementen (4) des anderen Verbundmaterials (2) hineinragen.
- 15 3. Absorberelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei wenigstens einem Verbundmaterial (1,2) zwischen den gequollenen Schaumelementen (6) Lücken (5) verbleiben.
- 20 4. Absorberelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumelemente (4) Noppen odernoppenartige Erhebungen oder Erhebungen mit fünfeckigem Querschnitt sind.
- 25 5. Absorberelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die gequollenen Schaumelemente (6) eine geschlossene Oberfläche (7) aufweisen.
- 30 6. Absorberelement nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumelemente (4) Erhebungen mit dreieckigem, quadratischem, rechteckigem oder sechseckigem Querschnitt sind.
- 35 7. Absorberelement nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flanken der Schaumelemente (4) mit der Oberfläche der Träger (3) einen Winkel von 90° oder weniger bilden.
- 40 8. Absorberelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen zwei Schaumelementen (4) so groß ist, daß die gequollenen Schaumelemente (6) miteinander in Berührung kommen.
- 45 9. Absorberelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen zwei Schaumelementen (4) um bis zu 20% geringer ist als der Abstand, der erforder-

lich ist, damit die gequollenen Schaumelemente (6) miteinander in Berührung kommen.

10. Absorberelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen zwei Schaumelementen (4) um bis zu 50% größer ist als der Abstand, der erforderlich ist, damit die gequollenen Schaumelemente (6) miteinander in Berührung kommen.
- 10 11. Absorberelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumelemente (4) eine Höhe von etwa 1 mm bis etwa 20 mm aufweisen.
12. Absorberelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Querschnittsfläche der Schaumelemente (4) im Bereich von 1 bis 400 mm² liegt.
- 15 13. Absorberelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Höhe (in mm) zur Querschnittsfläche (in mm²) der Schaumelemente (4) im Bereich von 10 bis 0,01, insbesondere 5 bis 0,01, liegt.
- 20 14. Absorberelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumelemente (4) aus einem superabsorbierenden Schlagschaum bestehen, der erhältlich ist durch
 - (I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die
 - (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind,
 - (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere,
 - (c) Vernetzer,
 - (d) Initiatoren.
 - 30 (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,
 - (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und
 - (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner,
- 35 40 wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt, und
 - (II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels und gegebenenfalls Einstellen des Wassergehalts des schaumförmigen Polymerisats auf 1 bis 60 Gew.-%.
- 45

15. Absorberelement nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare, wäßrige Mischung aus
 - (a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die zumindestens 50 Mol-% neutralisiert sind, und
 - (b) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer verwendet.
16. Absorberelement nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere
 - (a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamido-propansulfonsäure oder deren Mischungen, und
 - (c) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer verwendet.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Vernetzer (c) Acrylsäure- und Methacrylsäureester von mindestens zweiwertigen Alkoholen oder Methylenbisacrylamid einsetzt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdicker wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische oder natürliche Polymere einsetzt.
19. Absorberelement nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdicker pulverförmige Superabsorber einsetzt.
20. Verfahren zur Herstellung der Absorberelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man den Monomerschaum in dem gewünschten Rastermuster auf den Träger aufbringt und anschließend aufpolymerisiert oder separat hergestellte Schaumelemente auf dem Träger chemisch oder physikalisch in dem gewünschten Rastermuster fixiert.
21. Verwendung der Absorberelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 19 in Hygiene- oder Sanitärartikeln oder in Wundverbänden.

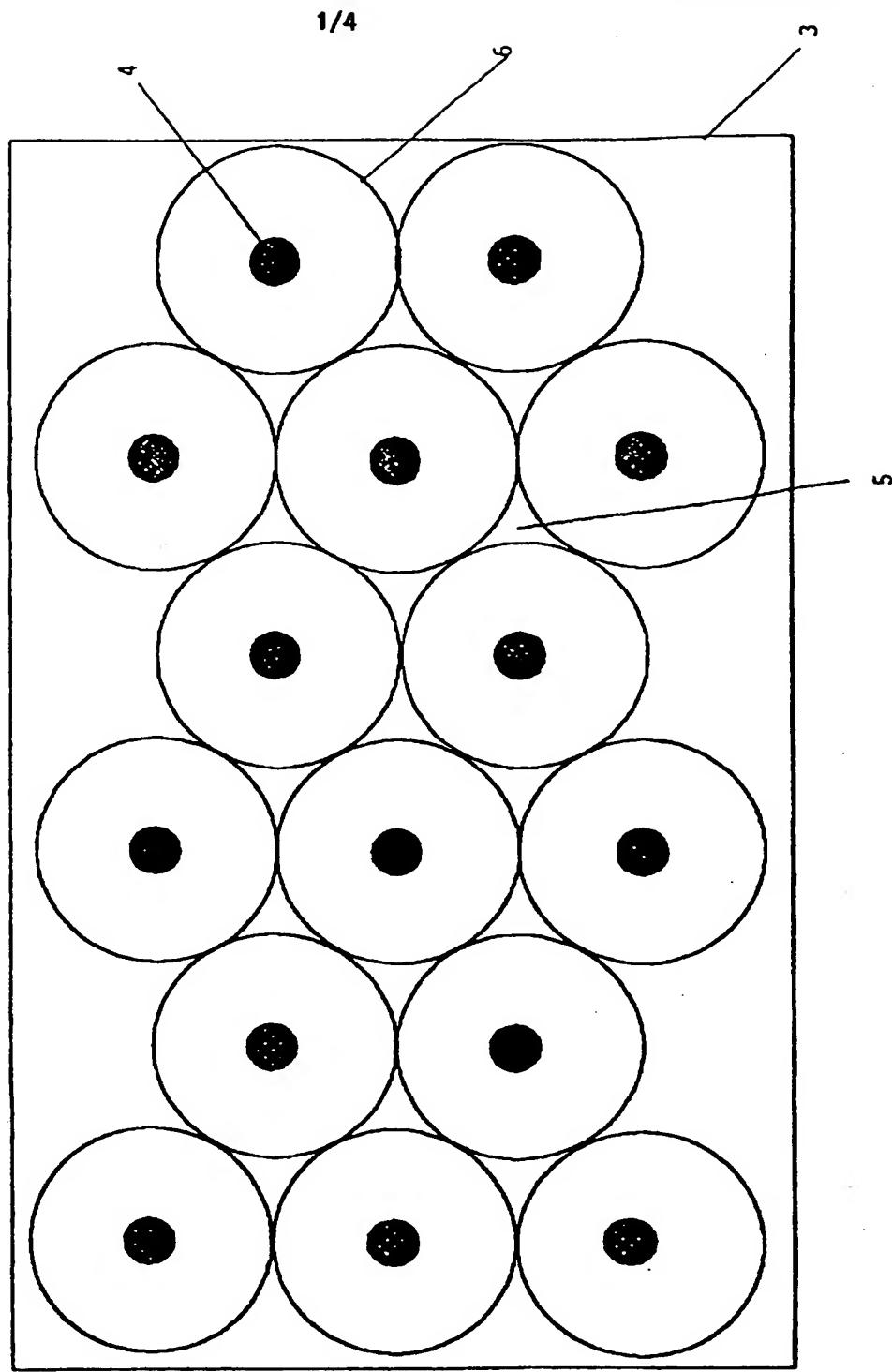


Fig. 1

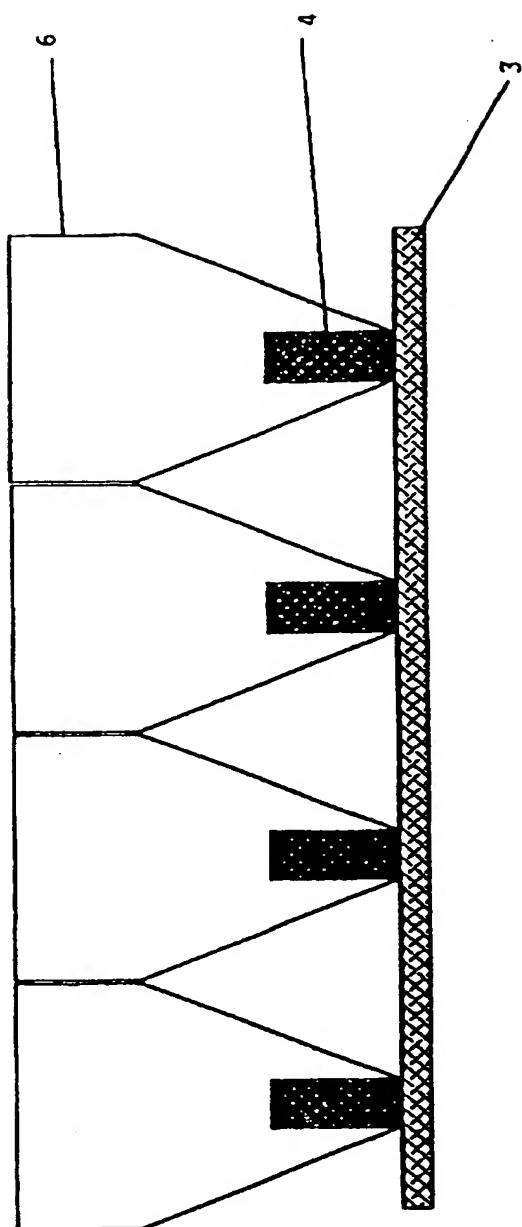


Fig. 2

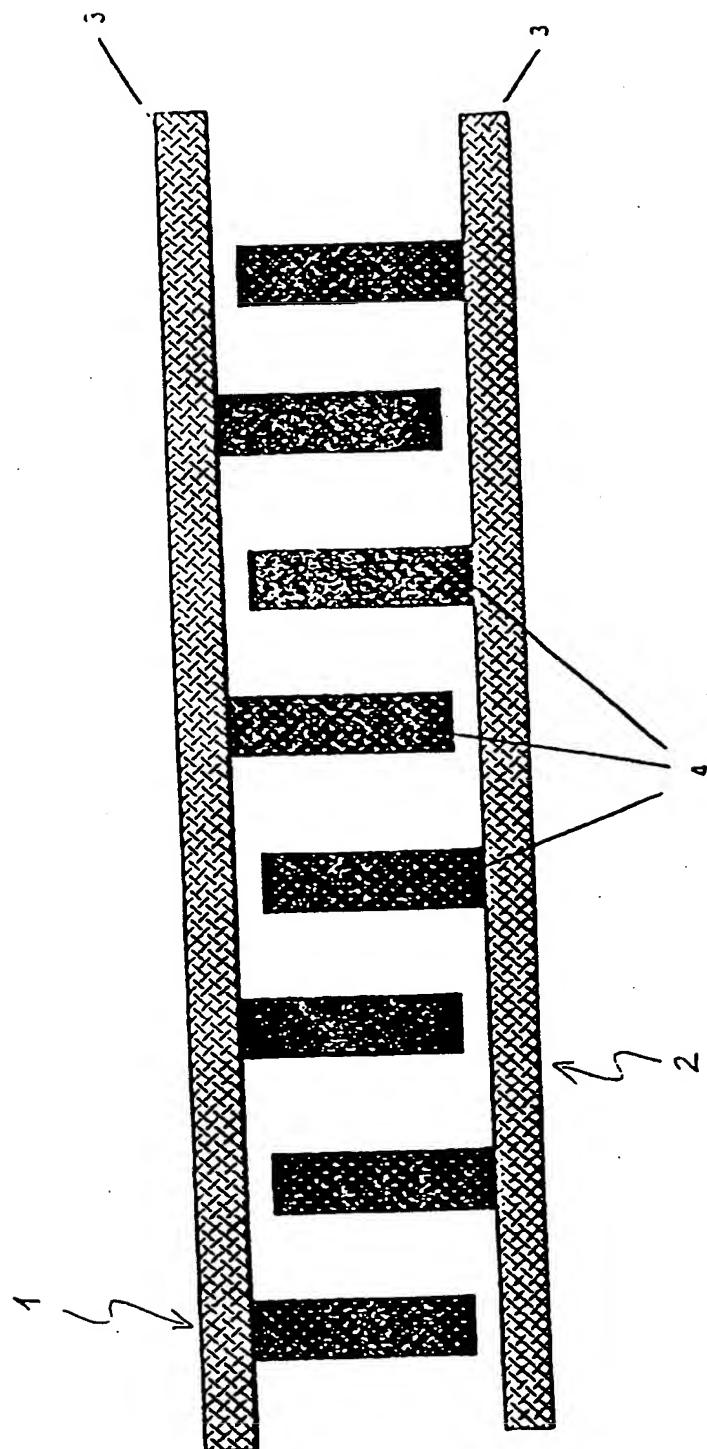


Fig. 3

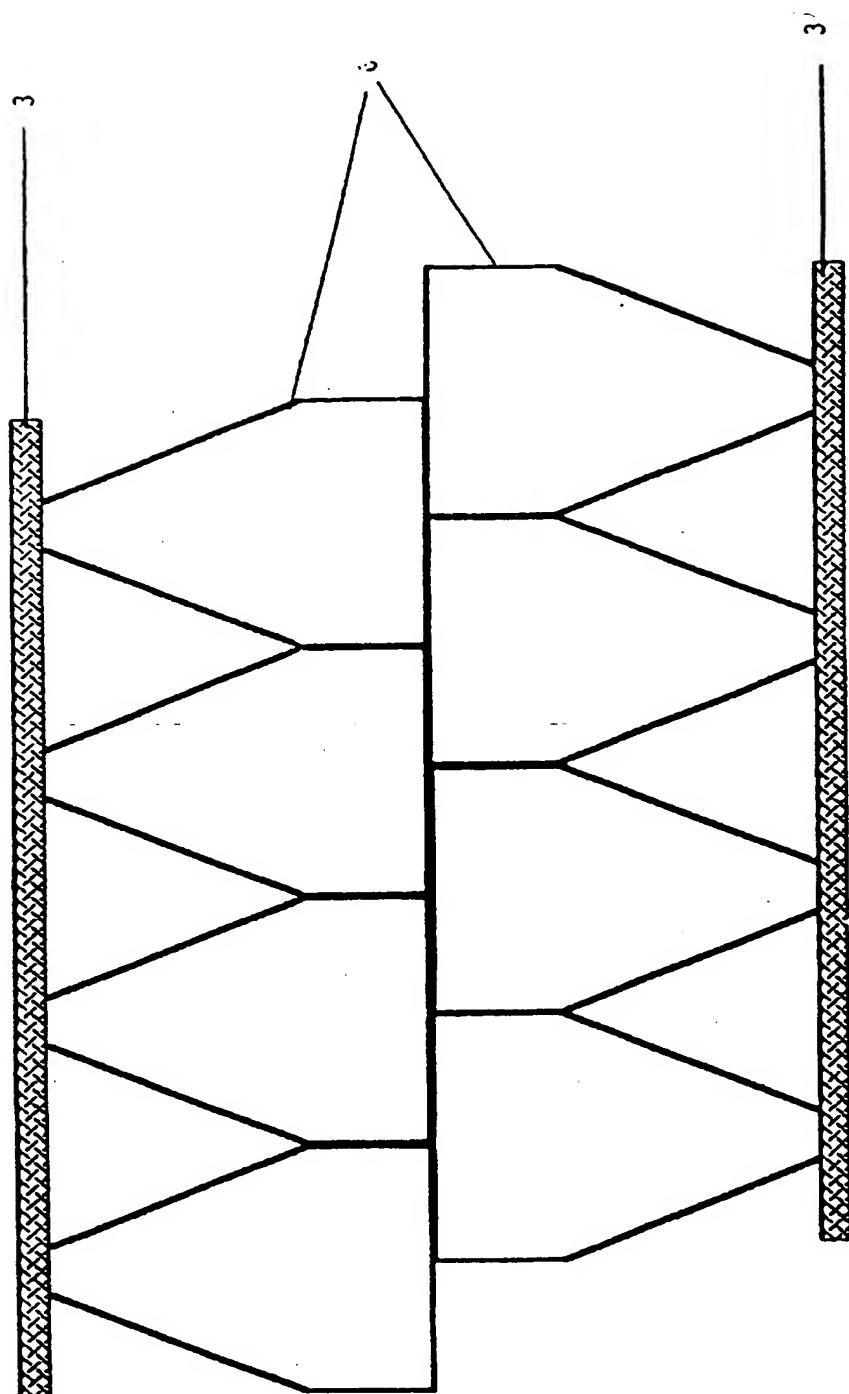


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/00963A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61F13/15 A61L15/42 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 175 046 A (NGUYEN HIEN V) 29 December 1992 see abstract see column 2, line 35 - line 55 see column 3, line 7 - line 48 see claims 1,7,11 see figure 1 ---	1-13,21
Y	US 5 338 766 A (PHAN DEAN V ET AL) 16 August 1994 see column 3, line 16 - line 38 see column 4, line 17 - line 34 see column 6, line 46 - column 7, line 57 see column 8, line 22 - column 10, line 60 see column 11, line 22 - column 12, line 4 see column 13, line 30 - line 52 ---	14,17
Y	-/-	14,17

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 July 1997	Date of mailing of the international search report 31 July 1997 (31.07.97)
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Heck, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatir	Application No
PCT/EP 97/00963	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 94 01069 A (FATER SPA ;PROCTER & GAMBLE (US); PALUMBO GIANFRANCO (IT); CARLUCC) 20 January 1994</p> <p>see abstract</p> <p>see page 6, paragraph 1</p> <p>see page 9, paragraph 4</p> <p>see claim 1</p> <p>see figure 1</p> <p>---</p>	1-13,21
A	<p>EP 0 438 113 A (CHICOPEE) 24 July 1991</p> <p>see abstract</p> <p>see page 1, line 22 - line 30</p> <p>see page 2, line 39 - line 46</p> <p>see claims 1,2; figures 1,2</p> <p>-----</p>	1-13,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. .ation on patent family members

Internat Application No
PCT/EP 97/00963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5175046 A	29-12-92	NONE		
US 5338766 A	16-08-94	AU 6447194 A	24-10-94	
		BR 9406026 A	06-02-96	
		CA 2157468 A	13-10-94	
		CZ 9502457 A	17-01-96	
		EP 0690729 A	10-01-96	
		FI 954535 A	15-11-95	
		HU 72723 A	28-05-96	
		JP 8508527 T	10-09-96	
		NO 953729 A	23-11-95	
		WO 9422502 A	13-10-94	
		US 5451452 A	19-09-95	
		US 5506035 A	09-04-96	
WO 9401069 A	20-01-94	IT 1257251 B	10-01-96	
		AU 4653493 A	31-01-94	
		CN 1096190 A	14-12-94	
		EP 0648101 A	19-04-95	
		JP 7508902 T	05-10-95	
		US 5482761 A	09-01-96	
EP 0438113 A	24-07-91	AU 634849 B	04-03-93	
		AU 6926591 A	18-07-91	
		CA 2034111 A	17-07-91	
		GR 91100012 A	25-06-92	
		HU 66671 A,B	28-12-94	
		JP 4212354 A	03-08-92	
		US 5128193 A	07-07-92	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 97/00963

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61F13/15 A61L15/42 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 175 046 A (NGUYEN HIEN V) 29.Dezember 1992 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 55 siehe Spalte 3, Zeile 7 - Zeile 48 siehe Ansprüche 1,7,11 siehe Abbildung 1	1-13,21
Y	---	14,17
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Siche Anhang Patentfamilie

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts
22.Juli 1997	31-07-1997
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Heck, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 97/00963

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 338 766 A (PHAN DEAN V ET AL) 16.August 1994 siehe Spalte 3, Zeile 16 - Zeile 38 siehe Spalte 4, Zeile 17 - Zeile 34 siehe Spalte 6, Zeile 46 - Spalte 7, Zeile 57 siehe Spalte 8, Zeile 22 - Spalte 10, Zeile 60 siehe Spalte 11, Zeile 22 - Spalte 12, Zeile 4 siehe Spalte 13, Zeile 30 - Zeile 52 ----	14,17
A	WO 94 01069 A (FATER SPA ;PROCTER & GAMBLE (US); PALUMBO GIANFRANCO (IT); CARLUCC) 20.Januar 1994 siehe Zusammenfassung siehe Seite 6, Absatz 1 siehe Seite 9, Absatz 4 siehe Anspruch 1 siehe Abbildung 1 ----	1-13,21
A	EP 0 438 113 A (CHICOPEE) 24.Juli 1991 siehe Zusammenfassung siehe Seite 1, Zeile 22 - Zeile 30 siehe Seite 2, Zeile 39 - Zeile 46 siehe Ansprüche 1,2; Abbildungen 1,2 -----	1-13,21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. 's Aktenzeichen

PCT/EP 97/00963

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5175046 A	29-12-92	KEINE	

US 5338766 A	16-08-94	AU 6447194 A BR 9406026 A CA 2157468 A CZ 9502457 A EP 0690729 A FI 954535 A HU 72723 A JP 8508527 T NO 953729 A WO 9422502 A US 5451452 A US 5506035 A	24-10-94 06-02-96 13-10-94 17-01-96 10-01-96 15-11-95 28-05-96 10-09-96 23-11-95 13-10-94 19-09-95 09-04-96

WO 9401069 A	20-01-94	IT 1257251 B AU 4653493 A CN 1096190 A EP 0648101 A JP 7508902 T US 5482761 A	10-01-96 31-01-94 14-12-94 19-04-95 05-10-95 09-01-96

EP 0438113 A	24-07-91	AU 634849 B AU 6926591 A CA 2034111 A GR 91100012 A HU 66671 A,B JP 4212354 A US 5128193 A	04-03-93 18-07-91 17-07-91 25-06-92 28-12-94 03-08-92 07-07-92

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.